

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/106026 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 29/70, B01D 53/94 (SUGIYAMA, Masashi) [JP/JP]; 〒272-0835 千葉県 市川市 中国分三丁目 1 8 番 5 号 住友金属鉱山株式会社 市川研究所内 Chiba (JP). 曾田 健吾 (SODA, Kengo) [JP/JP]; 〒272-0835 千葉県 市川市 中国分三丁目 1 8 番 5 号 住友金属鉱山株式会社 市川研究所内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/07017
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 3 日 (03.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-175187 2002 年 6 月 17 日 (17.06.2002) JP  
特願 2002-341623  
2002 年 11 月 26 日 (26.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-0004 東京都 港区 新橋五丁目 1 1 番 3 号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 篠原 泰司 (SHINOHARA, Taiji); 〒102-0074 東京都 千代田区 九段南三丁目 7 番 1 4 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, CN, IN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉山 正史
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST AND METHOD FOR CLARIFYING EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法

(57) Abstract: A method for clarifying an exhaust gas which comprises contacting an exhaust gas containing an excessive amount of oxygen with a catalyst comprising a proton type  $\beta$ -zeolite in the presence of methanol and/or dimethyl ether as a reducing agent, to thereby reduce and remove nitrogen oxides in the exhaust gas. The proton type  $\beta$ -zeolite preferably has a  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mole ratio of 20 to 70. The method allows the removal of  $\text{NO}_x$  with excellent performance including high durability even for an exhaust gas containing sulfur oxides and also allows the retention of the denitration performance at a relatively low temperature of about 300 to 400°C.

(57) 要約:

触媒としてプロトン型  $\beta$  ゼオライトを用い、還元剤としてのメタノール及び/又はジメチルエーテルの存在下で、酸素過剰の排ガスをこの触媒に接触させて、前記排ガス中の窒素酸化物  $\text{NO}_x$  を還元除去する。プロトン型  $\beta$  ゼオライトは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が、20 から 70 の間にあることが好ましい。それにより、硫黄酸化物を含む排ガスに対しても優れた  $\text{NO}_x$  の除去性能と耐久性を有し、排ガス温度が 300 ~ 400 °C 程度の比較的低温でも脱硝性能が低下しない。

WO 03/106026 A1

## 明 細 書

## 排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法

## 技術分野

本発明は、ボイラー、ディーゼルエンジン発電機またはディーゼルエンジン自動車からの各種燃焼排ガスや、産業設備からの排ガスに含まれる窒素酸化物の除去に有効な排ガス浄化用触媒、並びにその触媒を使用する排ガス浄化方法に関する。

## 背景技術

工場、発電設備その他の産業設備や、自動車等から排出される各種の排ガス中には、一酸化窒素や二酸化窒素等の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) が含まれている。この  $\text{NO}_x$  は、人体の特に呼吸器系に悪影響を及ぼすばかりでなく、地球環境保全の上から問題視される酸性雨発生の原因の1つとなっている。そのため、これら各種の排ガスから、窒素酸化物を効率よく除去する技術の開発が望まれている。

このような窒素酸化物の除去方法として、自動車（ガソリン車）の排ガス処理に用いられている三元触媒法や、アンモニアを還元剤に用いるアンモニア選択接触還元法が知られている。しかし、上記三元触媒法は、排ガス中に残存する炭化水素や一酸化炭素等の未燃焼分を完全に酸化させるのに必要な理論量より過剰な酸素を含む上記排ガスには適用することが出来ない。

一方、酸素が過剰に存在する雰囲気下で  $\text{NO}_x$  を還元除去する方法としては、 $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{TiO}_2$  からなる触媒を用い、アンモニアを還元剤とするアンモニア選択接触還元法が知られている。しかし、この方法においては、臭気が強く有害なアンモニアを用いるため取扱いが容易でなく、また、未反応のアンモニアの排出を防ぐための特別な装置を必要とするため、設備が大型化する。そのため、小規模な排ガス発生源や移動型発生源への適用には不向きであるうえ、経済性においても好ましいものではなかった。

近年、酸素過剰雰囲気希釈燃焼排ガス中に残存する未燃焼の炭化水素を還元剤として用いることにより、その排ガス中の  $\text{NO}_x$  の還元反応を促進させること

ができるという報告がなされた。この報告以来、 $\text{NO}_x$ の還元反応を促進するための触媒が種々開発され、例えば、アルミナやアルミナに遷移金属を担持させた触媒等が、炭化水素類を還元剤として用いる $\text{NO}_x$ の還元除去反応に有効であるとする数多くの報告がなされている。

このような炭化水素類を還元剤として酸素過剰の燃焼排ガス中の窒素酸化物を還元除去する触媒の一例として、アルミナやアルミナに遷移金属を担持させた触媒のほか、0.1～4重量%のCu, Fe, Cr, Zn, NiまたはVを含有するアルミナ若しくはシリカーアルミナからなる還元触媒が報告されている（日本国特開平4-284848号公報参照）。

また、Pt等をアルミナに担持させた触媒を用いると、 $\text{NO}_x$ の還元反応が200～300℃程度の低温領域でも進行することが報告されている（日本国特開平4-267946号公報、日本国特開平5-68855号公報、日本国特開平5-103949号公報参照）。しかしながら、これらの貴金属を含む触媒は、還元剤である炭化水素の燃焼反応が過度に促進されたり、地球温暖化の原因物質の1つとされている $\text{N}_2\text{O}$ が多量に副生したりするため、無害な $\text{N}_2$ への還元反応を選択的に進行させることが困難であるという欠点を有していた。

更に、アルミナ等に銀を担持させてなる触媒が、酸素過剰雰囲気下で炭化水素を還元剤として、 $\text{NO}_x$ の還元反応を選択的に進行させることが報告されている（特開平4-281844号公報参照）。この報告後、銀を含む触媒を用いた類似の $\text{NO}_x$ の還元除去方法が数多く開発され、報告されている（日本国特開平4-354536号公報参照）。

しかし、脱硝触媒を用いた排ガスの浄化方法は、いずれも、硫黄酸化物を含む酸素過剰の排ガス中では、 $\text{NO}_x$ の除去性能が著しく低下し、実用的な耐久性が不十分であるという問題があった。また、排ガスの殆どが300～400℃程度の比較的低温である場合には、 $\text{NO}_x$ の除去性能が低いという問題もあった。

また、水素化したゼオライトからなる触媒や、V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni等をゼオライトに担持させた触媒を用いて、有機化合物の共存下で $\text{NO}_x$ を還元除去する方法が報告され、そのゼオライトとして、Y型ゼオライト、L型ゼオライト、オフレタイト・エリオナイト混晶型ゼオライト、フェリエライト型ゼ

オライト及びZSM-5型ゼオライトが示されている（日本国特許第2139645号明細書参照）。更に、プロトン型ゼオライトを用いて、メタノールの存在下でNO<sub>x</sub>を還元除去する方法も報告され、そのゼオライトとしてY型ゼオライト、ZMS-5型ゼオライト及びモルデナイトが示されている（日本国特許第2506598号明細書参照）。

しかしながら、上記した特定のゼオライト触媒を用いたNO<sub>x</sub>の還元除去方法は、いずれも実用的に十分なNO<sub>x</sub>の除去性能が得られず、現状では未だ実用化に至っていない。

本発明は、このような事情に鑑み、硫黄酸化物を含む排ガスに対しても優れたNO<sub>x</sub>の除去性能と使用耐久性を有し、排ガス温度が300～400℃程度の比較的低温でも脱硝性能が高く、実用性に優れた排ガス浄化用触媒、及びそれを用いた排ガス浄化方法を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

上記の目的を達成するため、本発明による排ガス浄化用触媒は、酸素過剰の排ガス中の窒素酸化物を、メタノール及び□又はジメチルエーテルの存在下で還元除去することができ、プロトン型βゼオライトからなることを特徴としている。

また、本発明による排ガスの浄化方法は、排ガス中の窒素酸化物を還元除去するため、還元剤としてのメタノール及び□又はジメチルエーテルの存在下で、酸素過剰の排ガスをプロトン型βゼオライト触媒に接触させるステップを含んでいる。

本発明の排ガス浄化触媒及び排ガス浄化方法においては、プロトン型βゼオライトのSiO<sub>2</sub>□Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が、20～70であることが好ましい。

本発明によれば、優れたNO<sub>x</sub>の除去性能と使用耐久性を兼ね備えた排ガス浄化用触媒を提供することができ、この触媒を用いることにより、酸素過剰の排ガスからNO<sub>x</sub>を効率よく除去することができる。しかも、本発明の排ガス浄化用触媒は、多量の硫黄酸化物を含む排ガスに対しても高い脱硝率を示し、また、排ガス温度が300～400℃程度の比較的低温でも脱硝性能が低下しないため、極めて実用的に優れている。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明によれば、酸素過剰な排ガス中の窒素酸化物 $\text{NO}_x$ を脱硝する際に、触媒として、プロトン型 $\beta$ ゼオライトを用いる。ゼオライトには、 $\beta$ 型のほかに、Y型、L型、ZSM-5 (MFI) 型、モルデナイト型等多くの種類があるが、その内でも、特に $\beta$ ゼオライトを水素化したプロトン型 $\beta$ ゼオライトが、硫黄酸化物を含む排ガスの浄化に極めて有効であることが分った。即ち、プロトン型 $\beta$ ゼオライトを用いることで、硫黄酸化物を含む排ガス中の窒素酸化物をメタノール及び/又はジメチルエーテルの存在下で還元除去することができる。

$\beta$ ゼオライトをプロトン型にするためには、例えば、硝酸アンモニウム水溶液等で処理してアンモニウム型とし、その後焼成してアンモニアを揮散させることによって、プロトン型にすることができる。なお、プロトン型 $\beta$ ゼオライトは、成形加工が可能であり、用途に応じて種々の形状の触媒とすることができる。

プロトン型 $\beta$ ゼオライトのシリカ( $\text{SiO}_2$ )/アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )比は、 $\text{NO}_x$ を除去する脱硝性能の点から、モル比で20～70の範囲が好ましい。このモル比が40を超えて大きくなるほど脱硝性能が低下しやすくなり、また、熱や蒸気に対する安定性等を考慮すると、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、20～40の範囲が更に好ましい。

上記プロトン型 $\beta$ ゼオライトからなる触媒は、従来から知られている成形方法によって、球状、ハニカム状、ペレット状等の種々の形状に成形することができる。これらの形状及び大きさ等は、触媒の使用条件に応じて任意に選択すればよい。また、排ガスの流れ方向に対して多数の貫通孔を有する耐火構造の支持基板の表面に、プロトン型 $\beta$ ゼオライトをウオッシュコート法等により被覆して、触媒とすることもできる。

窒素酸化物を含む酸素過剰な排ガスの浄化方法としては、上記した本発明のプロトン型 $\beta$ ゼオライト触媒に、排ガスをメタノール及び/又はジメチルエーテルの存在下で接触させればよい。還元剤として排ガス中に共存するメタノール及び/又はジメチルエーテルの量は、操業上求められる脱硝率及びランニングコスト等に応じて適宜選択すればよいが、通常は、排ガス中の窒素酸化物に対するモル比(炭素(C)換算)として0.5～5程度が好ましい。

本発明が適用されるべき窒素酸化物を含む排ガスとしては、ボイラー等の各種

燃焼設備、ディーゼルエンジン自動車や定置式のディーゼル機関等の内燃機関、硝酸製造設備等の産業設備からの排ガスを挙げることができる。これらの排ガスは、一般に、CO、HC（炭化水素）及びH<sub>2</sub>といった還元性成分と、NO<sub>x</sub>及びO<sub>2</sub>といった酸化性成分とを含有するが、両者相互の完全な酸化還元反応に必要な化学量論量よりも過剰な量の酸素を含有している。このような酸素過剰の排ガスがメタノール及び/又はジメチルエーテルの存在下に、本発明の触媒と接触することにより、排ガス中のNO<sub>x</sub>がN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oに還元分解される。

本発明の触媒を用いた排ガス浄化方法におけるガス空間速度（SV）は、特に限定されるものではないが、1,000～100,000 h<sup>-1</sup>とすることが好ましい。また、排ガスの温度が300～400℃程度の比較的低温であっても、より高温の場合と略同等の優れた脱硝性能が得られる。更に、硫黄酸化物を含む排ガスであっても優れた脱硝性能を有し、その耐久性も優れている。

なお、本発明方法で排ガスを処理した場合、反応条件によっては、未燃焼のメタノールやジメチルエーテル、不完全燃焼生成物が排ガス中に排出される場合がある。このような場合には、上記本発明の脱硝触媒を通過後の排ガスを酸化触媒、例えば、PtやPd系の貴金属に担持された触媒に接触させて、メタノール、ジメチルエーテル及び未燃焼成分を除去することができる。

### 実施例

市販のNH<sub>4</sub>型βゼオライト（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比：27）を、450℃で5時間焼成してプロトン型βゼオライトを得た。これを加圧成形した後、粉碎して粒度を350～500 μmに整粒し、本発明の触媒1とした。また、市販のNH<sub>4</sub>型βゼオライト（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比：37）を用いた以外は上記と同様にしてプロトン型βゼオライトを得て、これを本発明の触媒2とした。

これに対し、比較例として、下記の触媒C1～C4を調整した。即ち、触媒C1は、市販のNH<sub>4</sub>型βゼオライト（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比：75）を、450℃で5時間焼成して得たプロトン型βゼオライトである。触媒C2は、市販のNH<sub>4</sub>型モルデナイト（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比：20）を、450℃で5時間焼成して得たプロトン型モルデナイトである。また、触媒C3は、市販のNH<sub>4</sub>型ZSM-5（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比：27）を、450℃で5時間焼成して

得たプロトン型 Z S M-5 である。更に、触媒 C 4 は、100 g のイオン交換水に酢酸コバルト四水和物 1.3 g を溶解し、この溶液に上記触媒 1 と同様にして得たプロトン型  $\beta$  ゼオライト ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比: 27) 10 g を分散させ、温度を 60℃ に維持して 12 時間攪拌し、その後、濾過及び水洗を行い、110℃ で乾燥した後、空気中にて 500℃ で 3 時間焼成して得られた、Co を担持した  $\beta$  ゼオライトからなる。なお、この触媒 C 4 中の Co 量は、金属換算で触媒全体の 2.7 重量% であった。

上記のようにして得た、本発明の触媒 1 及び 2 並びに比較例の触媒 C 1 ~ C 4 を、それぞれ内径 15 mm のステンレス製反応管に充填して触媒体を形成し、これを常圧固定床流通反応装置に装着した。この反応管内に、モデル排ガスとして、 $\text{NO}$ : 1,000 ppm、 $\text{O}_2$ : 10%、メタノール: 1,500 ppm、 $\text{H}_2\text{O}$ : 10%、 $\text{SO}_2$ : 100 ppm、残部:  $\text{N}_2$  からなる混合ガスを、空間速度 30,000  $\text{h}^{-1}$  の条件で供給して、各触媒の脱硝性能を評価した。その際、ガス温度を 300℃、350℃、400℃ にそれぞれ変化させた。

また、モデル排ガスの組成を変えて、同様に各触媒の脱硝性能を評価した。即ち、上記モデル排ガス中に還元剤として添加したメタノール: 1,500 ppm をジメチルエーテル: 750 ppm に変え、触媒 1、触媒 C 2 及び触媒 C 3 を用いて脱硝性能を評価した。更に、還元剤をプロピレン: 500 ppm 及び 1,000 ppm に変え、触媒 1 を用いて脱硝性能を評価した。

なお、反応管出口のガス組成の分析に付いては、 $\text{NO}_x$  の濃度は化学発光式  $\text{NO}_x$  計で測定し、 $\text{N}_2\text{O}$  の濃度は Porapak Q カラムを装着したガスマトグラフ・熱伝導度検出器を用いて測定した。何れの触媒の場合も、反応管の出口におけるガス中に  $\text{N}_2\text{O}$  は殆ど認められなかった。触媒の  $\text{NO}_x$  除去性能としての脱硝率は、下記の式に従って算出した。

$$\text{脱硝率 (\%)} = \frac{\text{反応管入口 } \text{NO}_x \text{ 濃度} - \text{反応管出口 } \text{NO}_x \text{ 濃度}}{\text{反応管入口 } \text{NO}_x \text{ 濃度}} \times 100$$

上記触媒 1、2 及び C 1 ~ C 4 の脱硝率を、下表 1 に示した。この結果から明らかなように、本発明の触媒 1 及び 2 は、硫黄酸化物が多量に存在する酸素過剰

の排ガスにおいて、排ガスが300～400℃の比較的低温であっても、比較例の触媒C1～C4に比べて、著しくNO<sub>x</sub>の除去性能に優れていることが分る。更に、本発明の触媒1及び2は、還元剤としてメタノール及び/又はジメチルエーテルを用いることにより、優れた脱硝性能が発現することが分る。なお、プロトン型βゼオライトであっても、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が75の触媒C1は、脱硝率が極めて小さいことが分る。

表1

試料	触媒	還元剤	脱硝率 (%)		
			300℃	350℃	400℃
1	触媒1	メタノール	64	88	95
2	触媒2	メタノール	59	81	90
3	触媒1	ジメチルエーテル	64	84	93
4 *	触媒C1	メタノール	18	27	35
5 *	触媒C2	メタノール	22	46	56
6 *	触媒C3	メタノール	17	32	51
7 *	触媒C4	メタノール	42	66	67
8 *	触媒C2	ジメチルエーテル	24	44	58
9 *	触媒C3	ジメチルエーテル	15	35	52
10 *	触媒1	プロピレン (500ppm)	27	40	61
11 *	触媒1	プロピレン (1000ppm)	29	45	67

(注) 表中の\*を付した試料は比較例である。

次に、触媒の耐久性評価として、上記した本発明の触媒1と比較例の触媒C2～C4を用い、以下の如く評価した。即ち、上記と同様に構成した各反応管内に、モデル排ガスとして、NO：1,000ppm、O<sub>2</sub>：10%、メタノール：1,500ppmまたはジメチルエーテル：750ppm、H<sub>2</sub>O：10%、SO<sub>2</sub>：1,000ppm、残部：N<sub>2</sub>からなる混合ガスを、ガス温度：350℃、空間速度：30,000h<sup>-1</sup>の条件で20時間供給した。

上記の耐久試験の後、各反応管内に、SO<sub>2</sub>濃度を100ppmとした以外は、上記組成と同じモデル排ガスを、ガス温度350℃及び空間速度30,000



$h^{-1}$ の条件で供給し、上記と同様にして脱硝率を求めた。得られた結果を、下表2に示した。

表 2

試料	触媒	還元剤	脱硝率 (%)	
			耐久試験前	耐久試験後
1 2	触媒 1	メタノール	88	83
1 3	触媒 1	ジメチルエーテル	84	80
1 4 *	触媒 C 2	メタノール	46	41
1 5 *	触媒 C 3	メタノール	32	30
1 6 *	触媒 C 4	メタノール	66	54
1 7 *	触媒 C 3	ジメチルエーテル	35	32

(注) 表中の \* を付した試料は比較例である。

この結果から分るように、高濃度の  $SO_2$  を含む排ガスによる 20 時間の耐久試験後においても、本発明のプロトン型  $\beta$  ゼオライトからなる触媒は、高い活性を維持しており、耐久性にも優れている。なお、比較例の触媒では、脱硝性能が低いプロトン型モルデナイトの触媒 C 2 及びプロトン型 ZSM-5 の触媒 C 3 は良好な耐久性を示すが、比較的脱硝性能に優れた、Co を担持した  $\beta$  ゼオライトからなる触媒 C 4 は、耐久性の点で劣っていることが分る。

## 請求の範囲

1. 酸素過剰の排ガス中の窒素酸化物を、メタノール及び/又はジメチルエーテルの存在下で還元除去する排ガス浄化用触媒であって、プロトン型 $\beta$ ゼオライトからなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。
2. プロトン型 $\beta$ ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が、20から70の間にあることを特徴とする、請求の範囲1に記載の排ガス浄化用触媒。
3. 還元剤としてのメタノール及び/又はジメチルエーテルの存在下で、酸素過剰の排ガスを、プロトン型 $\beta$ ゼオライトからなる触媒に接触させることにより、前記排ガス中の窒素酸化物を還元除去するステップを含むことを特徴とする、排ガスの浄化方法。
4. 前記触媒の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が、20から70の間にあることを特徴とする、請求の範囲3に記載の排ガスの浄化方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/07017

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J29/70, B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-37/84, B01D53/86, 53/94, F01N3/00-9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5041272 A (INSTITUTE OF RESEARCH AND INNOVATION), 20 August, 1991 (20.08.91), Claims; description, column 1, lines 10 to 18; column 2, lines 35 to 52 & JP 3-181321 A Claims; description, page 1, right column, lines 3 to 8; page 2, lower right column, line 18 to page 3, upper left column, line 13 & CA 2013869 A & GB 2238784 A & DE 4016688 A & FR 2655565 A	1-4
A	JP 6-47255 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology et al.), 22 February, 1994 (22.02.94), Claims; description; Par. Nos. [0011], [0012] (Family: none)	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 August, 2003 (05.08.03)

Date of mailing of the international search report  
19 August, 2003 (19.08.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**BEST AVAILABLE COPY**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07017

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-38906 A (Kabushiki Kaisha ACC et al), 13 February, 1996 (13.02.96), Claims (Family: none)	1-4
A	JP 9-884 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 07 January, 1997 (07.01.97), Claims (Family: none)	1-4
A	JP 9-38502 A (Kabushiki Kaisha ACC et al.), 10 February, 1997 (10.02.97), Claims (Family: none)	1-4
A	JP 10-286466 A (Kabushiki Kaisha ACC et al.), 27 October, 1998 (27.10.98), Claims (Family: none)	1-4
P,A	JP 2002-219338 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)), 06 August, 2002 (06.08.02), Claims (Family: none)	1-4

**BEST AVAILABLE COPY**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J 29/70, B01D 53/94

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J 21/00-37/84, B01D 53/86, 53/94,  
F01N 3/00-9/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5041272 A (INSTITUTE OF RESAERCH AND INNOVATION) 1991.08.20, 特許請求の範囲, 明細書第1欄第10-18行, 第2欄第35-52行 &JP 3-181321 A, 特許請求の範囲, 明細書第1頁右欄第3-8行, 第2頁右下欄第18行-第3頁左上欄第13行 &CA 2013869 A &GB 2238784 A &DE 4016688 A &FR 2655565 A	1-4
A	JP 6-47255 A (工業技術院長, 外3名) 1994.02.22, 特許請求の範囲, 明細書【0011】、【0012】(ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.08.03

国際調査報告の発送日 19.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-38906 A(株式会社新エイシーイー, 外1名)1996.02.13, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-4
A	JP 9-884 A(バブコック日立株式会社)1997.01.07, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-4
A	JP 9-38502 A(株式会社新エイシーイー, 外1名)1997.02.10, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-4
A	JP 10-286466 A(株式会社新エイシーイー, 外1名)1998.10.27, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-4
P A	JP 2002-219338 A(独立行政法人産業技術総合研究所) 2002.08.06, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-4